

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 78 26824

⑤④

Compositions cosmétiques à base de polymères polyammonium quaternaires.

⑤①

Classification internationale (Int. Cl.²). A 61 K 7/06; C 08 G 73/00.

②②

Date de dépôt 19 septembre 1978, à 15 h 42 mn.

③③ ③② ③①

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg
le 20 septembre 1977, n. 78.153 au nom de la demanderesse.*

④①

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 31 du 3-8-1979.

⑦①

Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

⑦②

Invention de : Guy Vanlerberghe, Henri Sebag et Alexandre Zysman.

⑦③

Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④

Mandataire : A. Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

La présente invention est relative à de nouvelles compositions cosmétiques contenant un ou plusieurs polymères polyammonium quaternaires, aux composés polymères utilisés dans ces compositions, ainsi qu'à un procédé de traitement des cheveux ou de la peau à l'aide de ces compositions et composés.

On a déjà proposé d'utiliser des polymères cationiques et, plus particulièrement, des polymères contenant des groupements ammonium quaternaires comme agent de conditionnement pour la chevelure.

De telles compositions sont décrites, notamment, dans les brevets français de la demanderesse n° 2.270.846 et 2.316.271.

Les polymères cationiques présentent, on le sait, une grande affinité pour les fibres kératiniques telles que les cheveux en raison de l'interaction de leurs groupements ammonium avec les groupements anioniques du cheveu.

Ces polymères se déposent sur les cheveux d'autant plus facilement que ceux-ci sont plus sensibilisés, et l'affinité pour le cheveu est souvent telle qu'ils résistent énergiquement à l'élimination par les shampooings, par brossage ou par traitement avec une solution alcaline.

On a constaté, toutefois, que si l'utilisation de tels polymères cationiques présentait de nombreux avantages dans la mesure où ils facilitent le démêlage des cheveux ainsi que leur traitement, et leur confèrent des qualités de nervosité et un aspect brillant; en raison de leur affinité pour la kératine, ces polymères ont tendance à s'accumuler sur les cheveux à la suite d'applications répétées.

Ces polymères cationiques à groupements quaternaires présentent, par ailleurs, souvent l'inconvénient d'être peu compatibles avec les agents tensio-actifs anioniques, ce qui réduit les possibilités d'utilisation et impose leur emploi dans des traitements à deux temps, avant ou après shampooing.

La demanderesse a découvert que certains polymères polyammonium quaternaires ne présentaient pas les inconvénients susvisés. Elle a constaté, en particulier, que ces polymères pouvaient être utilisés dans des traitements en un seul temps du fait de leur bonne compatibilité avec les agents tensio-actifs anioniques, qu'ils produisaient l'effet de conditionnement souhaité, qu'ils pouvaient être éliminés de la chevelure à l'occasion de traitements capillaires classiques.

L'invention a donc pour objet des compositions cosmétiques conte-

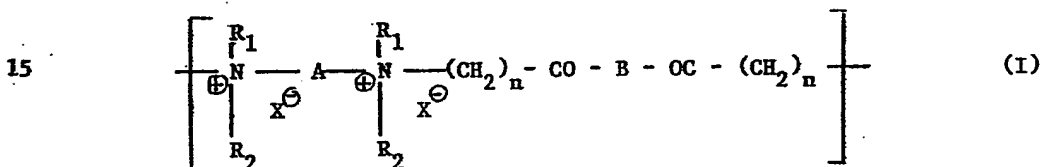
nant des polymères polyammoniums quaternaires présentant les avantages précités.

L'invention a également pour objet les polymères utilisés dans les compositions susvisées et qui sont des composés nouveaux.

5 L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des cheveux mettant en oeuvre les composés et compositions susvisés.

D'autres objets de la présente demande ressortiront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

10 Les compositions selon l'invention destinées principalement à l'usage cosmétique sont caractérisées par le fait qu'elles contiennent au moins un polymère constitué essentiellement des motifs représentés par la formule générale :



dans laquelle :

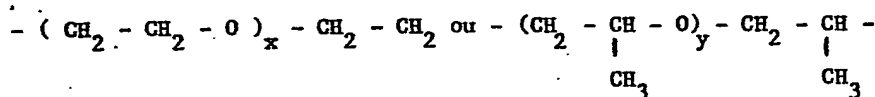
A désigne un groupement hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou non saturé, non substitué ou substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, plus particulièrement A désigne un radical alcoylène, hydroxyalcoylène, alcénylène ou alcynylène linéaires ou ramifiés ;

B désigne :

(a) un reste de glycol de formule $-O-Z-O-$

où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié

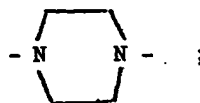
25 ou un groupement tel que :



30 où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

(b) un reste de diamine bis secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule :

35



(c) un reste de diamine bis primaire de formule $-NH-Y-NH-$

où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié

40

ou le radical bivalent $-CH_2 - CH_2 - S - S - CH_2 - CH_2 -$

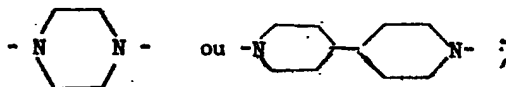
(d) un groupement uréylène de formule $-NH-CO-NH-$;

R_1 désigne un radical alcoyle inférieur ayant de 1 à 4 atomes de carbone et, de préférence, méthyle ;

R_2 est un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié,

- 5 les deux radicaux R_2 peuvent également former avec A et les deux atomes d'azote, un radical bivalent de formule :

10



X^- désigne un halogénure et, en particulier, bromure ou chlorure ;

n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10.

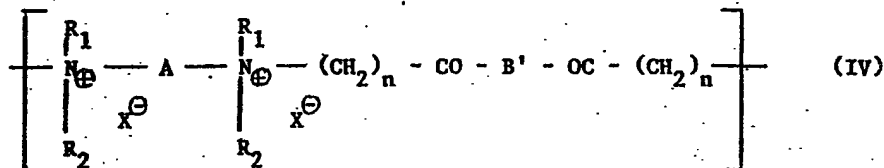
- 15 Le radical représenté par A dans les composés utilisés selon l'invention désigne, de préférence, un radical alcoylène, hydroxyalcoylène, alcénylène ou alcynylène ayant de 2 à 10 atomes de carbone et plus particulièrement un radical éthylène, propylène, méthyl-propylène, butylène, méthyl-butylène, hexaméthylène, octaméthylène, décaméthylène, hydroxypropylène, butenylène ou butynylène.

- 20 Le radical hydrocarboné représenté par Z et Y désigne, de préférence, un radical alcoylène ayant de 2 à 10 atomes de carbone et, plus particulièrement, un radical éthylène, propylène, diméthyl-2,2 propylène, butylène, hexaméthylène, octaméthylène, décaméthylène.

- 25 Le radical hydrocarboné représenté par R_2 désigne, généralement, un radical alcoyle comportant de 1 à 12 atomes de carbone et, de préférence, un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle.

Certains polymères utilisés dans les compositions selon la présente invention sont nouveaux et sont constitués de motifs répondant à la formule IV:

30



35

dans laquelle B' désigne un reste de diamine bis-secondaire de formule :



- 40 ou un reste uréylène de formule $-NH-CO-NH-$, n désigne 1 ou un nombre entier de 3 à 10, à la condition que lorsque B' désigne $- \text{N} \text{---} \text{N} -$

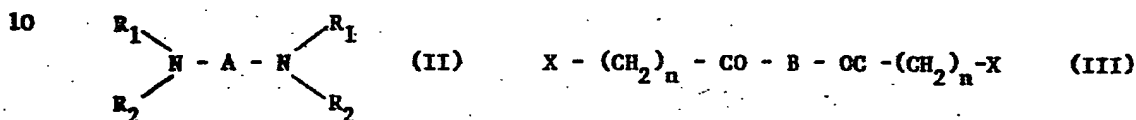
n désigne un nombre de 3 à 10,

R_1 , R_2 , A, X, ayant la signification indiquée pour la formule I

Sont également nouveaux les polymères de formule (I) dans

laquelle A désigne un radical alcényle ou alcynyle linéaires ou ramifiés.

Les polymères utilisés dans les compositions selon l'invention sont préparés suivant un procédé connu en lui-même par polycondensation d'une diamine bis-tertiaire répondant à la formule (II) avec un composé bis-halo-acylé répondant à la formule (III) :



Dans ces formules les différents substituants R_1 , R_2 , A, X, B et r ont les significations ci-dessus indiquées.

Ces réactions de polycondensation sont effectuées, de préférence, dans des solvants usuels tels que l'eau, le diméthylformamide, les alcools et, de préférence, les alcools inférieurs ayant de 1 à 4 atomes de carbone tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le t-butanol, les éthers-alcools tels que le méthoxy-, l'éthoxy- ou le butoxy-éthanol, ou un mélange de plusieurs de ces solvants à des températures comprises entre 20 et 120°C et de préférence entre 60 et 90°C. Les polymères ainsi obtenus peuvent être précipités par addition d'un non solvant tel que l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, ou ils peuvent être atomisés à partir de leurs solutions aqueuses quand la stabilité des solutions le permet.

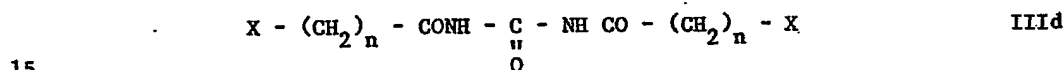
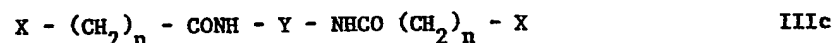
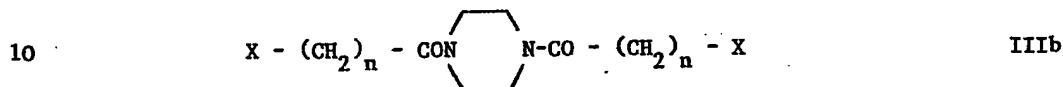
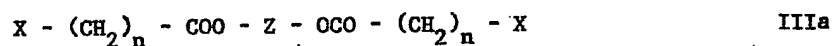
Les amines bis-tertiaires de formule II utilisables dans la préparation des composés selon l'invention, peuvent être par exemple : les α, ω N,N'-tétraméthyl-éthylène-, -propylène-, -méthylpropylène-, -butylène-, -méthyl-1 butylène-, -hexaméthylène-, -octaméthylène-, -décaméthylène-diamine ; les α, ω N-méthyl, N'-alcoyl-éthylène-, propylène-, butylène-, hexaméthylène-, octaméthylène-, décaméthylène-diamines. Le radical N-alcoyle désigne un radical ayant de 1 à 12 atomes de carbone tels qu'un groupement éthyle, propyle, isopropyle, butyle, hexyle, octyle, décyle ou dodécyle et de préférence un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Les composés de formule II utilisables dans la préparation des composés selon l'invention peuvent encore être des composés hétérocycliques tels que la N,N'-diméthyl pipérazine ou la 4,4'-bis-(N-méthyl pipéridine) ou encore des composés insaturés comme le 1,4-bis-(diméthyl amino) 2-butène ou le 1,4-bis-(diméthyl amino)-2-butyne.

Les composés bis (haloacylés) répondant à la formule III utilisables

pour la préparation des composés selon l'invention sont obtenus par réaction d'un halogénure d'halogéno acyle ou d'un halogéno alcanoate de méthyle ou d'éthyle avec un α,ω glycol, la pipérazine, une diamine bis-primaire ou l'urée.

5 On obtient ainsi comme composés répondant à la formule III les composés répondant aux formules suivantes :



20 Les composés répondant à la formule (III) utilisés de façon préférentielle pour la préparation des composés selon l'invention, sont obtenus, par réaction d'un halogénure d'halogéno acétyle, -butyryle ou -undécanoyle ou d'un halogéno alcanoate de méthyle correspondant avec :

- 1'éthylèneglycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le tétraéthylèneglycol, le pentaéthylène glycol, le dipropylène glycol, le propane diol-1,3, le diméthyl 2,2 propane diol-1,3, le butane diol-1,4, 1'hexane diol-1,6, 1'octane diol-1,8, le décane diol-1,10
- la pipérazine
- 1'éthylène-, la propylène-, la butylène-, 1'hexaméthylène-, 1'octaméthylène-
- 30 ou la décaméthylène-diamine
- la dithia-3,4 diamino-1,6 hexane
- 1'urée.

35 Les polymères polyquaternaires constitués de motifs de formule I constituent une famille homogène de composés qui, lorsqu'ils sont utilisés dans les compositions cosmétiques pour les cheveux ont un effet de conditionnement sur les cheveux auxquels ils confèrent des qualités de nervosité, de brillance et de facilité de démêlage.

Ces composés se présentent généralement sous forme de poudre blanche soluble dans l'eau.

40 Les polymères polyammonium quaternaires constitués essentiellement

de motifs répondant à la formule I ci-dessus indiquée, sont hydrolysables à des degrés divers selon leur constitution, en présence d'eau, d'une solution alcaline diluée ou en présence de réducteurs tels que par exemple l'acide thioglycolique.

5 C'est ainsi que les polymères renfermant des motifs de formule I dans laquelle B désigne un radical de formule $-O-Z-O-$ ou un reste uréylène et dans laquelle R_1 , R_2 , A, Z, X, ont la signification mentionnée ci-dessus sont dégradables instantanément dans de l'hydroxyde de sodium dilué, à température ambiante, lorsque n désigne 1. La vitesse de
10 dégradation se ralentit lorsque n augmente.

Les polymères renfermant des motifs de formule I dans laquelle B désigne un reste de pipérazine ; R_1 , R_2 , A, X ont la signification indiquée ci-dessus et n désigne 1 se dégradent à la température ambiante en présence d'une solution diluée d'hydroxyde de sodium, après un temps de
15 contact de quelques minutes à deux heures.

Les polymères renfermant des motifs de formule I dans laquelle B désigne un reste de diamine bis-primaire de formule $-NH-Y-NH-$; R_1 , R_2 , A, Y, X ayant les significations mentionnées ci-dessus, s'hydrolysent en présence d'une solution alcaline diluée, à une température comprise entre
20 50 et 90°C, en l'espace de quelques minutes à deux heures.

Les composés de ce type dans lesquels Y désigne le radical
 $-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-$
sont en plus dégradables par l'acide thioglycolique.

Les polymères polyammonium quaternaires selon l'invention constituent donc une famille de produits utilisables comme conditionneurs des cheveux dans les compositions capillaires et dont l'aptitude à s'hydrolyser en
25 présence de solutions alcalines, et pour certains/en présence d'une solution réductrice, permet de les éliminer progressivement au cours des diverses opérations de soins et de traitement réalisées avec des compositions alcalines et réductrices.
30

L'invention a également pour objet une composition cosmétique pour le traitement des cheveux ou pour le traitement de la peau, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère essentiellement constitué de motifs de formule I, en des quantités suffisantes et cosmétiquement compatibles.
35 et souvent au moins un agent de surface.

Les polymères selon l'invention peuvent être utilisés dans différentes compositions cosmétiques pour la peau et pour les cheveux. Ils conviennent pour le traitement des cheveux normaux et plus particulièrement des cheveux sensibilisés, notamment dans des compositions de shampooings, telles que shampooings anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou zwitterioniques,
40 de shampooings colorants, de teintures, de gels coiffants, de lotions

coiffantes, de lotions pour "brushing", de lotions de mise en plis, de lotions rincées (rinse), de lotions renforçatrices de mise en plis non rincée, dans des compositions restructurantes, dans des compositions cosmétiques traitantes telles que les compositions antipelliculaires, antiséborrhéiques, dans des compositions de déformation permanente des cheveux, dans des compositions de traitement à appliquer avant ou après coloration, décoloration, permanente, dans des lotions de traitement après défrisage des cheveux.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent contenir en plus du polymère constitué essentiellement de motifs répondant à la formule (I) tous les composants utilisés dans les compositions pour cheveux, notamment

des agents de surface anioniques, cationiques, amphotères, zwitterioniques ou non-ioniques, des synergistes de mousse, des stabilisants, des séquestrants, des opacifiants, des épaississants, des émulsionnants, des adoucissants, des agents de conservation, des colorants, des parfums, des polymères cosmétiques, des substances naturelles.

Quand les compositions selon l'invention constituent des shampoings, elles se présentent sous forme de solutions aqueuses et comprennent, outre le polymère constitué de motifs de formule (I), au moins un détergent anionique, cationique, non-ionique ou amphotère.

Dans ces shampoings, la concentration en détergent est généralement comprise entre 3 et 50 % et de préférence entre 3 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, et le pH est généralement compris entre 3 et 9 et de préférence entre 6 et 7.

Les compositions sous forme de shampoings renferment en outre généralement divers adjuvants, notamment des parfums, des conservateurs, des épaississants, des stabilisateurs de mousse, des agents adoucissants, des résines cosmétiques, des colorants.

Parmi les stabilisateurs de mousse on peut citer les amides gras et en particulier les mono- ou diéthanolamides d'acides gras de coprah, la mono- ou diéthanolamide laurique ou oléique, en des quantités de 1 à 10% et de préférence de 1 à 3 % du poids total de composition.

Parmi les épaississants on peut citer les polymères acryliques et les dérivés de la cellulose tels que la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropyl-méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose. Ces épaississants sont généralement utilisés en une proportion de 0,1 à 5%.

Parmi les détergents ou agents de surface pouvant être utilisés en combinaison avec les polymères constitués essentiellement de motifs de formule (I) on peut citer (a) les agents de surface anioniques tels que les sels alcalins ou d'alcanolamines des alcanesulfonates, alcoylsulfates et alcoyléthersulfates, les alkyl (en C_{12} - C_{18} et en particulier en C_{12} - C_{14}) sulfates de sodium ou de triéthanolamine, le lauryl et le tétradécyléther-

sulfate de sodium ou de triéthanolamine, le sel disodique du semi-ester sulfosuccinique d'alcanolamides, les savons, les acides polyéther carboxyliques ;

- (b) les agents de surface non-ioniques tels que (i) les produits de condensation d'un monoalcool, d'un alphadiol ou d'un alkylphénol avec le glycidol, par exemple les composés de formule $R - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \left[\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n - \text{H}$

dans laquelle R désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique ayant de 7 à 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques pouvant comporter des groupements éther, thio-éther et hydroxyméthylène, et n est compris entre 1 et 10;

(ii) les alcools gras ayant de 12 à 18 atomes de carbone oxyéthylénés, par exemple l'alcool laurique, tétradécylique, cétylique, oléique, palmitique et stéarique, séparément ou en mélange, oxyéthylénés de 2 à 40 moles d'oxyde

- d'éthylène par mole d'alcool gras ;

(iii) les alcools gras de la lanoline oxyéthylénée ou la lanoline oxyéthylénée ;

(iv) les composés de formule $\text{RO} - \left[\text{C}_2\text{H}_3\text{O} (\text{CH}_2\text{OH}) \right]_n - \text{H}$ où R désigne un radical alkyle, alkényle ou alkylaryle ayant de 8 à 30 atomes de carbone et n désigne un nombre ou une valeur statistique moyenne de 1 à 10 ;

- (c) les agents de surface cationiques tels que les chlorures ou bromures de dialcoyl diméthylammonium, par exemple le chlorure de dilauryl diméthyl ammonium, les chlorures ou bromures d'alcoyl diméthyl benzylammonium, les chlorures ou bromures d'alcoyltriméthylammonium, par exemple le chlorure ou bromure de cétyl triméthylammonium, le chlorure ou bromure de tétradécyl triméthylammonium, les chlorures ou bromures d'alcoyl diméthyl hydroxyéthyl ammonium, les chlorures ou bromures de dialcoyl diméthyl ammonium, les sels d'alcoyl pyridinium, par exemple le chlorure de cétyl pyridinium,

les méthosulfates d'alcoyl amide éthyl

- triméthylammonium, des dérivés d'imidazoline, les composés à caractère cationique comme les oxydes d'amides tels que les oxydes d'alcoyl diméthylamine ou les oxydes d'alcoylamino éthyl diméthylamine.

(d) les agents de surface amphotères ou zwitterioniques tels que les dérivés carboxyliques de l'imidazole, les N-alcoyl bétaines, les N-alcoyl sulfobétaines, les N-alcoylamino bétaines, les N-alcoyl^{amino} propionates, les dérivés d'asparagine décrits dans le brevet français N° 1.344.212 de la demanderesse, les alcoyl diméthyl ammonium acétates, des sels d'alcoyl ($\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$) diméthyl carboxyméthylammonium vendu sous la marque déposée "DEHYTON A B 30" par HENKEL.

Quand les compositions selon l'invention constituent des lotions elles se présentent sous forme de solutions aqueuses ou hydro-alcooliques (renfermant un alcanol inférieur ayant de 1 à 4 atomes de carbone et de préférence l'éthanol ou l'isopropanol en une quantité de 5 à 70%) et
5 renferment en plus du polymère constitué de motifs de formule (I) également un adjuvant choisi parmi les agents de surface ci-dessus indiqués et de préférence parmi les agents de surface cationiques en une quantité de 0,1 à 30% en poids du poids total de la composition.

Ces lotions peuvent également renfermer, en plus du polymère
10 constitué de motifs de formule (I) d'autres polymères cosmétiques en une quantité de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.

Parmi les polymères ou résines cosmétiques préférés pouvant être utilisés en combinaison avec les polymères constitués essentiellement de motifs de formule (I) on peut citer les copolymères acide crotonique 10%-
15 acétate de vinyle 90% d'un poids moléculaire de 10.000 à 70.000, le copolymère vinylpyrrolidone (VP)-acétate de vinyle (AV) ayant un poids moléculaire de 30.000 à 360.000, le rapport VP:AV étant compris entre 30:70 et 70:30, les copolymères de polyvinylpyrrolidone quaternaires ayant des poids moléculaires variant d'environ 100.000 à environ 1.000.000, tels que par exemple les poly-
20 mères vendus sous la marque "GAFQUAT 734" et "GAFQUAT 755" par GAF Corporation, les polymères cationiques résultant de la condensation de la pipérazine ou de ses dérivés (1) sur des composés bifonctionnels tels que ceux décrits dans les demandes françaises 72 42 279 et 74 27 030 de la demanderesse, les polyamino-
amides réticulés solubles dans l'eau, tels que ceux décrits dans la demande
25 française 74 39 242 de la demanderesse, les polymères cationiques dérivés de la cellulose tels que les polymères vendus sous la marque "JR" ou "JR 400" par UNION CARBIDE.

Les compositions selon l'invention peuvent également constituer des lotions structurantes qui se présentent sous forme de solutions aqueuses
30 renfermant en plus du polymère constitué de motifs de formule (I) également un agent restructurant du cheveu tels que ceux cités dans les brevets français 1 519 979 et 1 527 085 de la demanderesse et en particulier du méthylol- ou du diméthylol éthylène thiourée, de préférence.

en une quantité de 0,1 à 5% du poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent également constituer des crèmes de traitement se présentant sous forme d'une émulsion et contenant en plus du polymère constitué de motifs de formule (I) un savon et/ou un alcool gras tel que l'alcool laurique, tétradécylique, cétylique, oléique, stéarylique, isostéarylique, séparément ou en mélange, en une concentration de 0,1 à 30% en poids du poids total de la composition et un émulsifiant choisi parmi les agents de surface non-ioniques et en particulier les alcools en C₁₆ à C₁₈ oxyéthylénés avec 6 à 40 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool, par exemple l'alcool stéarylique oxyéthyléné avec 15 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool oléo-cétylique oxyéthyléné avec 30 moles d'oxyde d'éthylène; en une concentration de 1 à 25% en poids du poids total de la composition, ou parmi les agents de surface anioniques tels que les sulfates d'alkyle éventuellement oxyéthylénés, comme le lauryl, cétyl et/ou stéarylsulfate de sodium, d'ammonium ou de mono- ou triéthanolamine éventuellement oxyéthyléné avec 2 à 40 moles d'oxyde d'éthylène par mole, tel que le lauryl éther sulfate de sodium ou de monoéthanolamine oxyéthyléné avec environ 2 moles d'oxyde d'éthylène; ces agents de surface anioniques étant présents en une concentration de 1 à 15% en poids du poids total de la composition.

Ces crèmes peuvent également renfermer des amides gras tels que les mono- ou diéthanolamides laurique, oléique ou d'acides gras de coprah, en une concentration de 0 à 10% et en particulier de 1 à 8% du poids total de la composition.

Ces crèmes peuvent également renfermer en outre des colorants et en particulier des colorants d'oxydation et constituer des crèmes pour teintures ou des crèmes de coloration.

Les colorants appartiennent à la classe des colorants d'oxydation auxquels peuvent être ajoutés des colorants directs tels que des colorants azoïques, anthraquinoniques, des dérivés nitrés de la série benzénique, des indamines, des indoanilines, des indophénols ou d'autres colorants d'oxydation tels que les leucodérivés de ces composés.

Parmi les colorants d'oxydation utilisés il faut citer les para- ou ortho phénylène ou toluyène diamines, les nitroparaphénylènediamines, les chloroparaphénylènediamines, les métaphénylène et métatoluyène diamines, le 2,4-diaminoanisole, le métaaminophénol, le pyrocatechol, le résorcinol, l'hydroquinone, l' α -naphtol, les diamino pyridines et les diamino benzènes.

Les colorants sont présents de 0,01 à 1% du poids total de la composition.

Le pH des crèmes de coloration est en général compris entre 9 et 11 et elles renferment habituellement un agent alcalinisant par exemple l'ammoniaque

la mono-, di-, ou triéthanolamine.

Les compositions selon l'invention peuvent également constituer une solution pour permanente et renfermer en plus du polymère constitué de motifs de formule (I) des réducteurs tels que l'acide thioglycolique,

5 l'acide thiolactique,

ainsi qu'un agent alcalinisant et d'autres adjuvants cosmétiques tels que parfums, opacifiants, colorants.

Les compositions cosmétiques selon l'invention ont un pH de 2 à 11.

Elles se présentent sous forme de solutions aqueuses, hydroalcooliques (renfermant un alcool ayant de 1 à 4 atomes de carbone), de crème, de gel, de dispersion, d'émulsion, d'aérosol.

Lorsque les compositions sont conditionnées sous la forme d'aérosol on peut utiliser à titre de gaz propulseur le gaz carbonique, l'azote, l'oxyde nitreux, les hydrocarbures volatils tels que le butane, l'isobutane, 15 le propane ou de préférence les hydrocarbures fluorés (vendus sous le nom de FREON par Du Pont de Nemours) et appartenant en particulier à la classe des fluorochlorohydrocarbures tels que le dichlorodifluorométhane ou Fréon 12, le dichlorotétrafluoroéthane ou Fréon 114 et le trichloromonofluorométhane ou Fréon 11. Ces propulseurs peuvent être utilisés seuls ou en combinaison et 20 on peut employer en particulier un mélange de Fréon 114-12 dans les proportions variant de 40:60 à 80:20.

Le procédé de traitement du cheveu ou de la peau est essentiellement caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux ou sur la peau 25 une composition telle que définie ci-dessus en quantité suffisante pour conditionner le cheveu ou la peau.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant la limiter.

30 Le tableau I ci-dessous est destiné à illustrer, à la lumière des exemples 8 et 18, la préparation des polymères utilisés selon l'invention.

Ce tableau comprend successivement les indications relatives à la structure du composé de formule II, du composé de formule III, du solvant utilisé au cours de la réaction, de la température de réaction, de la durée 35 du chauffage, de l'aspect du produit final isolé selon les indications de l'exemple 8 et enfin de sa viscosité absolue dans l'eau à 1% à 25°C.

Le tableau II illustre les motifs de formule (I) obtenus par réaction des composés de formule (II) et (III), selon le tableau I.

40 Le tableau III est relatif aux propriétés des polymères constitués par les motifs de formule (I) et indique les résultats d'un test de compatibilité

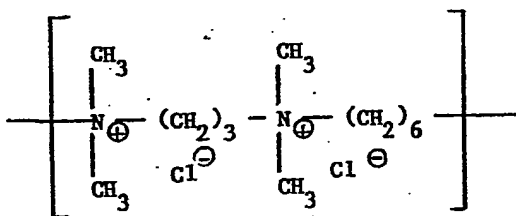
avec un agent tensioactif anionique.

On considère qu'un composé selon l'invention est compatible avec les agents tensioactifs anioniques quand 3,5 g de ce composé se solubilisent complètement dans 250 g d'une solution de lauryl sulfate de triéthanolamine à 20%.

La résistance aux solutions alcalines a été déterminée par rapport à une solution d'hydroxyde de sodium décinormale et exprimée en ml de NaOH 0,1 N par gramme et par milliéquivalent de polymère. Pour effectuer cette détermination, 200 mg de polymère ont été dissous dans 20 ml de NaOH 0,1 N, à une température de 20°C ou de 90°C, pendant une durée de 5, 30 ou 60 minutes. On a ensuite dosé la quantité de NaOH restante par du HCl 0,1 N et on a déterminé par différence le nombre de ml de NaOH 0,1 N consommé par le polymère.

Les résultats des essais de compatibilité avec les agents tensioactifs anioniques et de résistance à une solution d'hydroxyde de sodium figurent sur le tableau III qui comporte 5 colonnes. La première colonne identifie le polymère par le numéro de l'exemple. La deuxième colonne indique la compatibilité avec les agents tensioactifs anioniques par un signe (+) et la non-compatibilité par un signe (-). Les troisième, quatrième et cinquième colonnes concernent la résistance à une solution NaOH 0,1 N. La troisième colonne indique la température de la solution et la durée de contact. Les quatrième et cinquième colonnes indiquent le nombre de ml de NaOH 0,1 N consommés respectivement par 1 gramme et 1 milliéquivalent de polymère. Le polymère est d'autant plus dégradé (moins résistant) en présence d'une solution alcaline que le nombre de ml de NaOH 0,1 N est plus élevé.

On a comparé les polymères préparés selon les exemples 1 à 20 de la présente demande à un polymère de référence connue, constitué par le motif récurrent de formule :



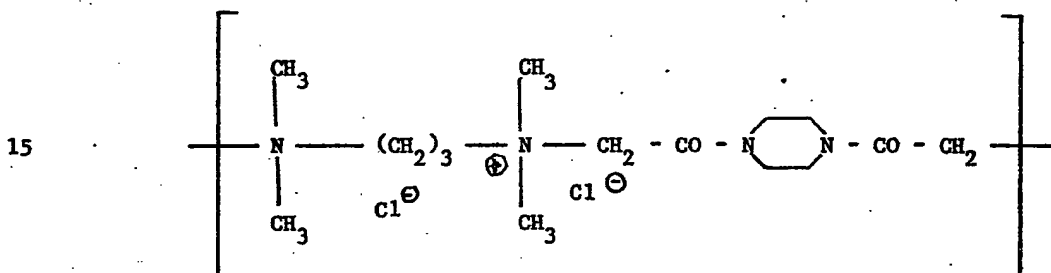
Le tableau III indique : (1) que tous les polymères préparés selon les exemples 1 à 20 sont compatibles et que le polymère de référence est incompatible avec les agents tensio-actifs anioniques ; (2) que le polymère

de référence placé dans les conditions les plus sévères (30 minutes à 90°C) est beaucoup moins dégradable par les solutions alcalines (consomme beaucoup moins de NaOH 0,1 N) que les polymères préparés selon les exemples 1 à 20 de la présente demande.

5 Préparation du composé de l'exemple 8

A une dispersion de 239 g (1 mole) de bis-(chloracétyl) pipérazine dans 500 cm³ de méthanol, on ajoute rapidement 130 g (1 mole) de 1,3-bis-(diméthylamino) propane. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux de solvant sous agitation pendant 2 heures. Il est alors trouble et
 10 très visqueux. Le polymère est précipité de sa solution dans un grand excès d'acétone. Après essorage et séchage, on obtient une poudre blanche. Sa viscosité absolue mesurée dans l'eau à 1% à 25°C est de 2,24 cP (centipoises).

Le polymère ainsi préparé présente le motif récurrent suivant :



Préparation du composé de l'exemple 18

A 100 ml de solution aqueuse contenant 40,3 g (0,179 mole) de dichlorhydrate de cystamine, on ajoute à température ambiante 35,8 g (0,358 mole) de soude à 40%.

5 A cette solution maintenue entre 5 et 10°C, on ajoute par fractions et alternativement 40,45 g (0,358 mole) de chlorure de chloracétyle et 35,8 g (0,358 mole) de soude à 40%. Le composé cherché précipite au cours de l'addition. Le milieu est maintenu sous agitation, à température ambiante, pendant une heure après la fin de l'addition.

10 Après filtration, lavage à l'acétone, et séchage, on recueille 28 g de N,N'-bis-(chloracétyl) cystamine. C'est un solide blanc de PF = 117°C. Analyse élémentaire :

| | Calculé (%) | Mesuré (%) |
|------|-------------|------------|
| C | 31,47 | 31,37 |
| 15 H | 4,5 | 4,7 |
| N | 9,18 | 9,13 |
| Cl | 23,17 | 23,26 |
| S | 20,98 | 21,17 |

20 A 25 ml de méthanol contenant 15,25 g (0,05 mole) de N,N'-bis-(chloracétyl) cystamine, on ajoute 6,5 g (0,05 mole) de 1-3-bis-(diméthylamino) propane, puis on chauffe le milieu 3 heures à reflux de solvant.

Le polymère est isolé de sa solution par précipitation dans 200 ml d'acétone.

Après essorage et séchage, on obtient une poudre blanche.

25 La viscosité absolue, mesurée dans l'eau à 1%, est de 3,58 cps.

On vérifie par chromatographie en couche mince que le polymère mis en contact avec un excès d'acide thioglycolique en milieu ammoniacal, se dégrade instantanément.

(PF = point de fusion)

TABLEAU I - PREPARATION DES POLYMERES

| Ex. | Composé de formule II | Composé de formule III | Solvant | °C | heures | Aspect | Viscosité absolue (centipoises) |
|-----|---|--|----------|--------|--------|---------------------------------|------------------------------------|
| 1 | $(CH_3)_2NCH(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ | $ClCH_2COOCH_2C(CH_3)_2CH_2OCOCH_2Cl$ | DMF : MC | 70 | 6 | poudre blanche | 0,98 |
| 2 | " | $ClCH_2COO(CH_2)_3OCOCH_2Cl$ | " | 60 | 12 | " | 0,99 |
| 3 | $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$ | " | " | 60 | 4 | " | 1,01 |
| 4 | " | $ClCH_2COOCH_2CH_2OCOCH_2Cl$ | acétone | reflux | 3 | " | 1,12 |
| 5 | " | $Cl(CH_2)_3COOCH_2C(CH_3)_2CH_2COO(CH_2)_3Cl$ | DMF | 90 | 6 | " | 1,01 |
| 6 | " | $Br(CH_2)_{10}COO(CH_2)_2COO(CH_2)_{10}Br$ | " | " | 3 | résine maron | 0,96 |
| 7 | $(CH_3)_2NCH(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ | $ClCH_2CON \langle \text{cyclohexane} \rangle NCOCH_2Cl$ | méthanol | reflux | 11 | poudre blanche | 1,62 |
| 8 | $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$ | " | " | " | 2 | " | 2,24 |
| 9 | $(CH_3)_2N(CH_2)_{10}N(CH_3)_2$ | " | " | " | 6 | " | 1,96 |
| 10 | $CH_3 \begin{array}{c} \diagup \\ N(CH_2)_3 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ N(CH_2)_3 \\ \diagdown \end{array} CH_3$ | " | " | " | 10 | " | 1,14 |
| 11 | $(CH_3)_2N(CH_2)_3N(CH_3)_2$ | $Cl(CH_2)_3CON \langle \text{cyclohexane} \rangle NCO(CH_2)_3Cl$ | DMF | 110° | 5 | " | 1,09 |
| 12 | " | $Br(CH_2)_{10}CON \langle \text{cyclohexane} \rangle NCO(CH_2)_{10}Br$ | DMF | 90 | 5 | résine molle | 1,07 |
| 13 | $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$ | $ClCH_2CONHCH_2CH_2NHCOCH_2Cl$ | méthanol | 90 | 7 | poudre Blanche | 1,39 |
| 14 | $(CH_3)_2N(CH_2)_3N(CH_3)_2$ | " | DMF | reflux | 3 | " | 1,94 |
| 15 | $(CH_3)_2NCH(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ | " | DMF | 95 | 13 | " | 1,73 |
| 16 | $(CH_3)_2NCH_2CHOHCH_2N(CH_3)_2$ | " | méthanol | reflux | 5 | " | 1,09 |
| 17 | $(CH_3)_2N(CH_2)_3N(CH_3)_2$ | $ClCH_2CONHCONHCOCH_2Cl$ | DMF | 90 | 3 | " | 0,94 |
| 18 | " | $ClCH_2CONH(CH_2)_8-S-S-(CH_2)_8NHCOCH_2Cl$ | méthanol | reflux | 3 | " | 3,58 |
| 19 | $(CH_3)_2N-CH_2-CH=CH-CH_2N(CH_3)_3$ | $ClCH_2CONH(CH_2)_2NHCOCH_2Cl$ | eau | 90 | 5 | poudre légèrement colorée | 1,85 |
| 20 | $(CH_3)_2N-CH_2-C \equiv C-CH_2N(CH_3)_3$ | " | eau | 90 | 5 | poudre maron | 1,11 |

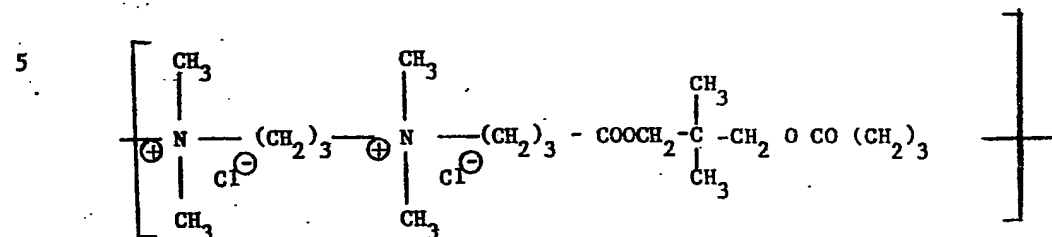
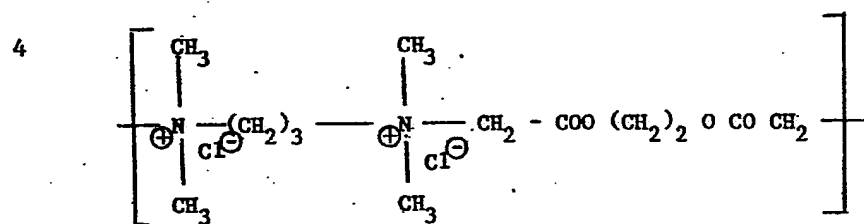
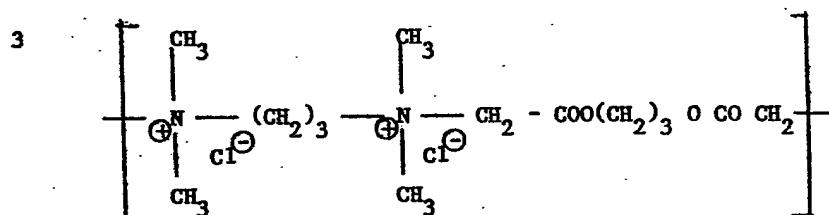
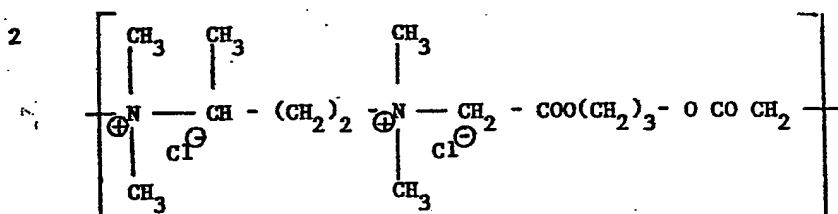
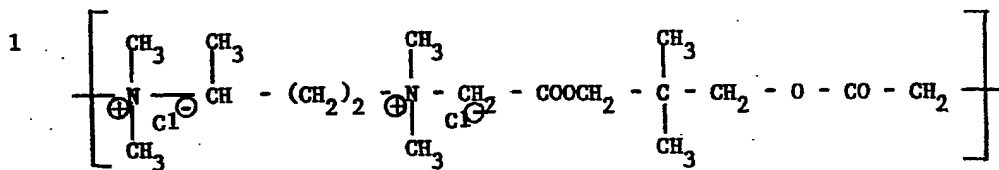
DMF = diméthylformamide

MC = éther monométhylque de l'éthylène glycol.

TABLEAU II - FORMULE DES POLYMERES

Exemple
N°

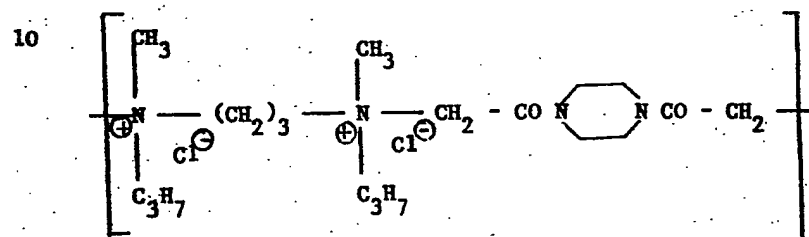
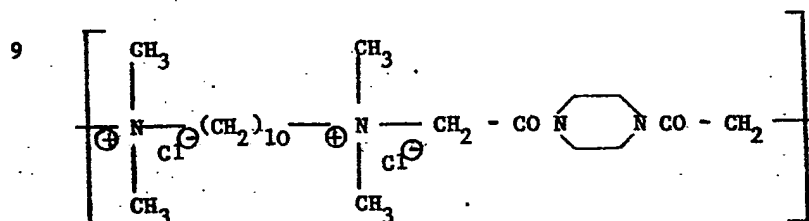
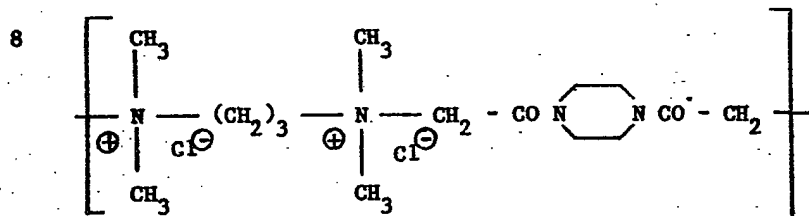
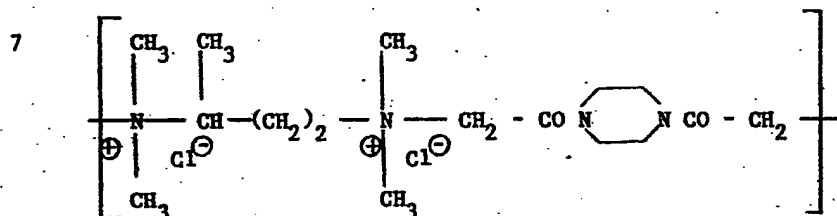
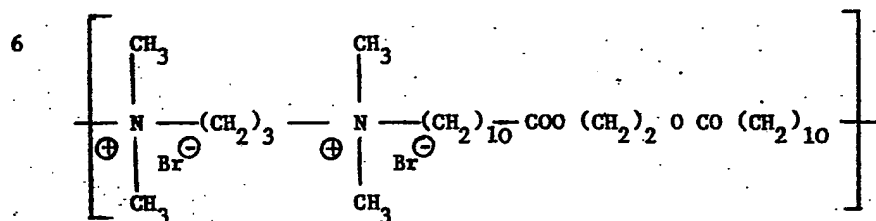
MOTIF CONSTITUTIF DU POLYMERE



Exemple

MOTIF CONSTITUTIF DU POLYMER

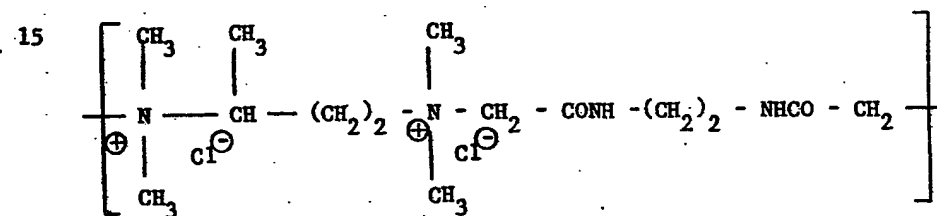
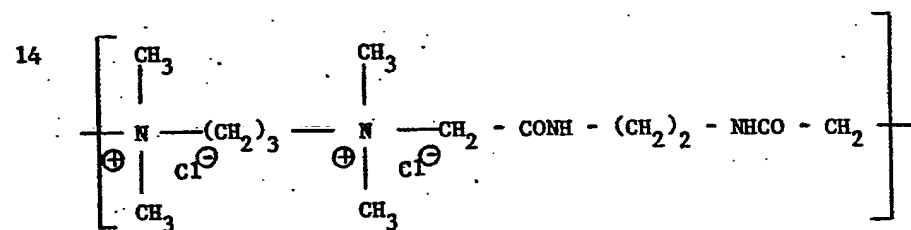
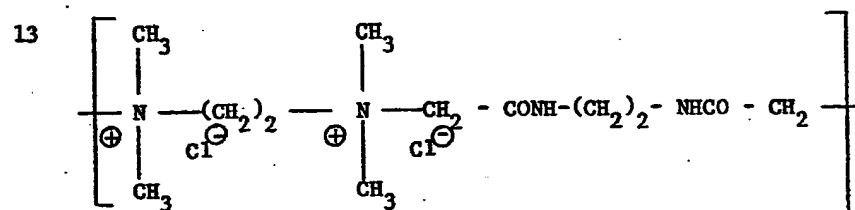
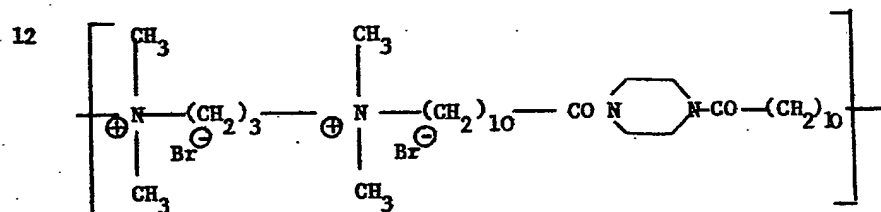
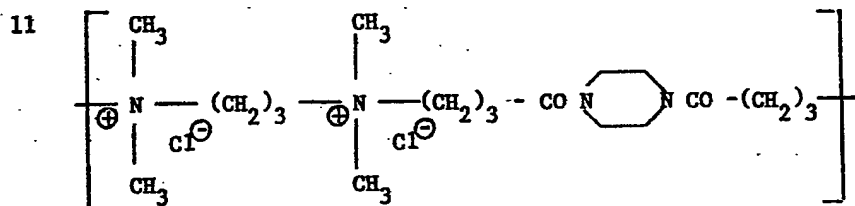
N°



Exemple

N°

M O T I F CONSTITUTIF DU POLYMER



Exemple

M O T I F CONSTITUTIF DU POLYMERE

N°

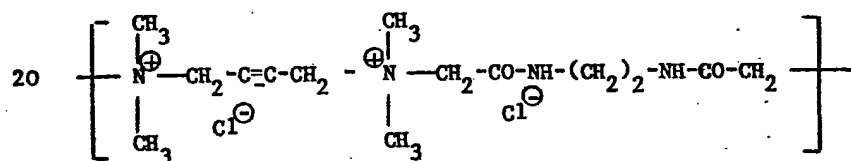
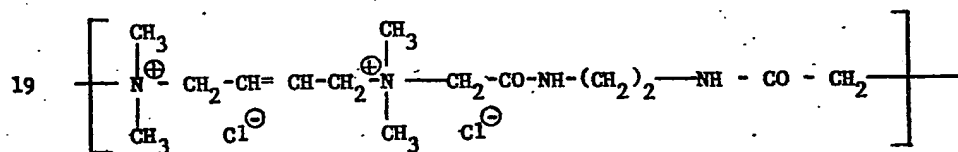
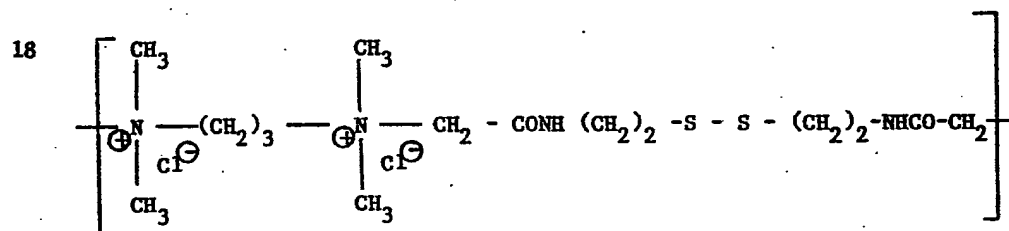
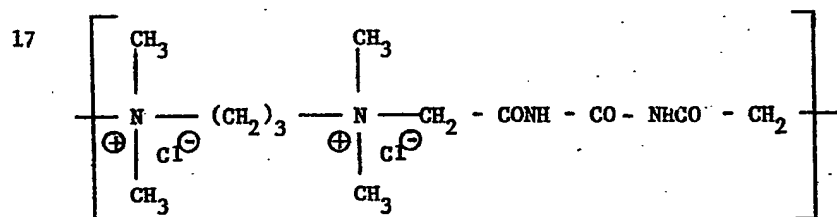
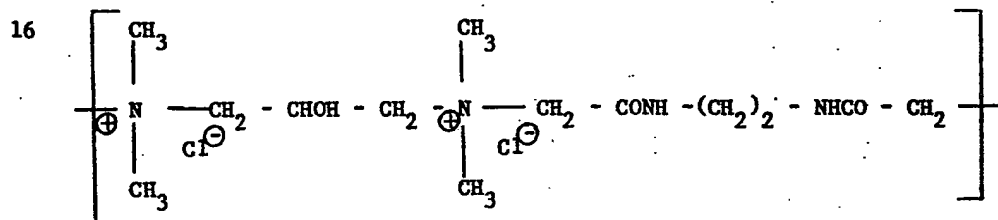


TABLEAU III - PROPRIETES DES POLYMERES

| Exemple N° | COMPATIBILITE avec les tensioactifs anioniques | RESISTANCE A UNE SOLUTION NaOH 0,1 N | | |
|-------------------------|--|--|----------------------------|-------------------------|
| | | CONDITIONS | ml de NaOH 0,1 N consommés | |
| | | | par g. de polymère | par mg de po- lymère |
| 1 | + | Contact avec une solution NaOH 0,1 N pendant 5 minutes à 20°C | 49,9 | 10 |
| 2 | + | | 51,8 | 9,7 |
| 3 | + | | 55 | 9,9 |
| 4 | + | | 51,6 | 8,9 |
| 5 | + | | 29 | 6,4 |
| 17 | + | Contact avec une solution NaOH 0,1 N pendant 60 minutes à 20°C | 47,6 | 8,2 |
| 20 | + | | 32,6 | 6,4 |
| 6 | + | | 26,7 | 10 |
| 7 | + | | 31,3 | 7,2 |
| 8 | + | | 46,5 | 8,6 |
| 9 | + | Contact avec une solution NaOH 0,1 N pendant 30 minutes à 90°C | 32,1 | 8,1 |
| 10 | + | | 45,1 | 9,6 |
| 19 | + | | 28,2 | 5,6 |
| 11 | + | | 31,2 | 9 |
| 12 | + | | 21 | 8,6 |
| 13 | + | Contact avec une solution NaOH 0,1 N pendant 30 minutes à 90°C | 78,6 | 14,4 |
| 14 | + | | 55,6 | 9,5 |
| 15 | + | | 74,9 | 13,4 |
| 16 | + | | 43,4 | 7,8 |
| 18 | + | | 23,4 | 6,1 |
| Composé de référence | - | Contact avec une solution NaOH 0,1 N pendant 30 minutes à 90°C | < 5 | < 0,7 |

EXEMPLES D'APPLICATIONEXEMPLE N° A.1

On prépare un shampoing de composition suivante :

- | | | | |
|----|---|-----|---|
| | - Composé de l'exemple 6 | 1 | g |
| 5 | - Hydroxyde d'alcoyl ($C_{12}-C_{18}$) diméthyl carboxyméthylammonium vendu sous la marque "Dehyton AB 30" par la société Henkel | 10 | g |
| | - Chlorure de triméthyl cétyl ammonium | 1 | g |
| | - Alcool laurique oxyéthyléné à 12,5 moles d'oxyde d'éthylène | 5 | g |
| | - Diéthanolamides d'acides gras de coprah | 3 | g |
| 10 | - Parfum | | |
| | - Colorants | | |
| | - Eau q.s.p. | 100 | g |

pH amené à 6,5 avec la triéthanolamine.

EXEMPLE N° A.2

15 On prépare un shampoing de composition suivante :

- | | | | |
|----|---|-----|---|
| | - Composé de l'exemple 4 | 1 | g |
| | - $R-CHOH-CH_2-O(CH_2-CHOH-CH_2-O)_n H$ | 10 | g |
| | R : mélange de radicaux alkyle en C_9-C_{12} n : représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5 | | |
| 20 | - Diéthanolamide laurique | 3 | g |
| | - Colorants | | |
| | - Parfum | | |
| | - Eau q.s.p. | 100 | g |

pH = 6,2

25 EXEMPLE N° A.3

On prépare un shampoing de composition suivante :

- | | | | |
|----|---|-----|---|
| | - Composé de l'exemple 3 | 0,6 | g |
| | - $R-CHOH-CH_2-O(CH_2-CHOH-CH_2-O)_n H$ | 10 | g |
| | R : mélange de radicaux alkyle en C_9-C_{12} n : représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5 | | |
| 30 | - Diéthanolamide laurique | 3 | g |
| | - Colorants | | |
| | - Parfum | | |
| | - Eau q.s.p. | 100 | g |

35 pH = 7

EXEMPLE N° A.4

On prépare un shampoing de composition suivante :

| | | | |
|----|---|-----|---|
| | - Composé de l'exemple 2 | 1 | g |
| | - Alcoyl (C ₁₂ -C ₁₄) sulfate de triéthanolamine | 10 | g |
| 5 | - Diéthanolamide laurique | 2 | g |
| | - Hydroxypropylméthyl cellulose | 0,2 | g |
| | - Parfum | | |
| | - Colorants | | |
| | - Eau q.s.p. | 100 | g |
| 10 | pH = 7,0 | | |

EXEMPLE N° A.5

On prépare un shampoing de composition suivante :

| | | | |
|----|---|-----|---|
| | - Composé de l'exemple 18 | 1,2 | g |
| | - Alcoyl (C ₁₂ -C ₁₄) sulfate de triéthanolamine | 12 | g |
| 15 | - Diéthanolamide laurique | 2 | g |
| | - Parfum | | |
| | - Colorants | | |
| | - Eau q.s.p. | 100 | g |
| | pH = 6,8 | | |

EXEMPLE N° A.6

On prépare un shampoing de composition suivante :

| | | | |
|----|---|-----|---|
| | - Composé de l'exemple 8 | 0,8 | g |
| | - Hydroxyde d'alcoyl (C ₁₂ -C ₁₈) diméthyl carboxyméthylammonium vendu par la société Henkel sous la marque "Dehyton AB 30" | 10 | g |
| 25 | - Alcool laurique oxyéthyléné à 12,5 moles d'oxyde d'éthylène | 5 | g |
| | - Diéthanolamides d'acide gras de coprah | 3 | g |
| | - Chlorure de triméthyl cétylammonium | 1 | g |
| | - Parfum | | |
| | - Colorants | | |
| 30 | - Eau q.s.p. | 100 | g |
| | pH = 6,0 | | |

EXEMPLE N° A.7

On prépare un shampoing de composition suivante :

| | | | |
|----|---|-----|---|
| | - Composé de l'exemple 12 | 0,7 | g |
| 35 | - Alcoyl (C ₁₂ -C ₁₄) sulfate de triéthanolamine | 12 | g |
| | - Diéthanolamide laurique | 2 | g |
| | - Hydroxypropylméthyl cellulose | 0,2 | g |
| | - Parfum | | |
| | - Colorants | | |
| 40 | - Eau q.s.p. | 100 | g |
| | pH = 7,6 | | |

EXEMPLE N° A.8

On prépare un shampoing de composition suivante :

- | | | | |
|----|--|-----|---|
| | - Composé de l'exemple 11 | 1,5 | g |
| | - Laurylsulfate de sodium oxyéthyléné avec 2,2 moles | | |
| 5 | d'oxyde d'éthylène | 10 | g |
| | - Diéthanolamide laurique | 2 | g |
| | - $R-CHOH-CH_2-O-(CH_2-CHOH-CH_2O)_n H$ | 5 | g |
| | R = mélange de radicaux alkyle en C_9-C_{12} | | |
| | n = valeur statistique moyenne d'environ 3,5 | | |
| 10 | - Parfum | | |
| | - Colorants | | |
| | - Eau q.s.p. | 100 | g |

pH ajusté à 6 avec l'acide lactique.

EXEMPLE N° A.9

On prépare un shampoing de composition suivante :

- | | | | |
|----|---|-----|---|
| 15 | - Composé de l'exemple 10 | 0,6 | g |
| | - Alcoyl ($C_{12}-C_{14}$) sulfate de triéthanolamine | 10 | g |
| | - Diéthanolamide laurique | 2 | g |
| | - Hydroxypropylméthyl cellulose | 0,2 | g |
| 20 | - Parfum | | |
| | - Colorants | | |
| | - Eau q.s.p. | 100 | g |

pH ajusté à 7 avec l'acide lactique.

EXEMPLE N° A.10

On prépare un shampoing de composition suivante :

- | | | | |
|----|---|-----|---|
| 25 | - Composé de l'exemple 9 | 2 | g |
| | - Alcoyl ($C_{12}-C_{14}$) sulfate de triéthanolamine | 10 | g |
| | - $R-CHOH-CH_2-O-(CH_2-CHOH-CH_2O)_n H$ | 5 | g |
| | R = mélange de radicaux alkyle en C_9-C_{12} | | |
| 30 | n = représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5 | | |
| | - Diéthanolamide laurique | 2 | g |
| | - Parfum | | |
| | - Colorants | | |
| | - Eau q.s.p. | 100 | g |

pH amené à 7 avec triéthanolamine.

EXEMPLE N° A. 11

On prépare un shampoing de composition suivante :

- | | | | |
|----|---|-----|---|
| | - Composé de l'exemple 8 | 0,8 | g |
| | - Alcool laurique oxyéthyléné à 12,5 moles d'oxyde d'éthylène | 3 | g |
| 40 | - Diéthanolamide laurique | 1 | g |

- $R-CHOH-CH_2-O(CH_2-CHOH-CH_2O)_n H$ 10 g
- R = mélange de radicaux alkyle en C_9-C_{12}
- n représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5
- Parfum
- Colorants
- Acide lactique qsp pH 6 100 g
- Eau q.s.p.

EXEMPLE N° A. 12

- 10 On prépare un shampoing de composition suivante :
- Composé de l'exemple 7 1 g
 - Lauryléther de polyglycérol 8 g
 - $R-CHOH-CH_2-O(CH_2-CHOH-CH_2O)_n H$ 5 g
 - R = mélange de radicaux alkyle en C_9-C_{12}
 - 15 n représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5
 - Diéthanolamide laurique 2 g
 - Parfum
 - Colorants
 - Eau q.s.p. 100 g
 - 20 pH 7,3.

EXEMPLE N° A. 13

- On prépare un shampoing de composition suivante :
- Composé de l'exemple 15 0,5 g
 - Alcoyl ($C_{12}-C_{14}$) sulfate de triéthanolamine 15 g
 - 25 - Hydroxypropyl méthyl cellulose 0,2 g
 - Diéthanolamide laurique 2 g
 - Parfum
 - Colorants
 - Eau q.s.p. 100 g
 - 30 pH 7,4.

EXEMPLE N° A. 14

- On prépare un shampoing de composition suivante :
- Composé de l'exemple 13 1 g
 - $R-CHOH-CH_2-O(CH_2-CHOH-CH_2O)_n H$ 5 g
 - 35 R = mélange de radicaux alkyle en C_9-C_{12}
 - n = valeur statistique moyenne d'environ 3,5
 - Diéthanolamide d'acides gras de coprah 3 g
 - Hydroxyde d'alcoyl ($C_{12}-C_{18}$) diméthyl carboxyméthylammonium
vendu par la société Henkel sous la marque "Dehyton AB 30" 10 g
 - 40 - Chlorure de triméthyl cétyl ammonium 1 g

- Parfum
- Colorants
- Eau q.s.p. 100 g

pH 7.

5 EXEMPLE N° A. 15

On prépare un shampoing de composition suivante :

- Composé de l'exemple 14 2 g
- $R-CHOH-CH_2-O(CH_2-CHOH-CH_2-O)_nH$ 10 g
- R = mélange de radicaux alkyle en C_9-C_{12}
- 10 n représente une valeur statistique moyenne d'environ 3,5
- Lauryléther de polyglycérol 5 g
- Diéthanolamide laurique 1 g
- Parfum
- Colorants
- 15 - Eau q.s.p. 100 g

pH amené à 6 avec acide lactique.

Les shampoings des exemples 1 à 15 se présentent sous forme liquide limpide. Ils assurent un bon démêlage des cheveux mouillés. Après séchage, les cheveux sont doux, brillants et nerveux.

20 EXEMPLE N° B. 1

Lotion de mise en plis

On prépare la composition suivante :

- Composé de l'exemple 14 0,5 g
- Copolymère polyvinylpyrrolidone quaternaire ayant un
- 25 PM de 1.000.000 commercialisé sous la marque "Gafquat 734"
- par la société General Aniline 0,5 g de matière active
- Polyaminoamide (acide adipique/diéthylène triamine)
- réticulé à l'aide de 11 moles d'épichlorhydrine pour
- 100 groupements basiques 0,5 g
- 30 - Chlorure de cétalpyridinium 0,2 g
- Alcool éthylique q.s.p. 10°
- Parfum
- Colorants
- Acide tartrique q.s.p. pH = 7
- 35 - Eau q.s.p. 100 cc

Appliquée sur des cheveux lavés, cette lotion facilite le démêlage.

Après séchage et mise en plis, les cheveux sont doux et faciles à coiffer.

EXEMPLE N° B. 2

En remplaçant dans l'exemple B.1.

- 0,5 g de composé de l'exemple 14 par
 0,6 g de composé de l'exemple 15, et en ajustant le pH à 7 par de l'acide lactique
 5 on obtient une lotion de mise en plis ayant des propriétés similaires.

EXEMPLE N° B. 3

Lotion pour le brushing

On prépare la composition suivante :

- | | | |
|----|--------------------------------------|--------|
| | - Composé de l'exemple 13 | 0,3 g |
| 10 | - Bromure de triméthyl cétylammonium | 0,2 g |
| | - Acide tartrique qsp pH 6,5 | |
| | - Eau q.s.p. | 100 cc |

Appliquée sur des cheveux sensibilisés, cette lotion facilite le démêlage des cheveux mouillés.

- Les cheveux étant coiffés suivant la technique du brushing, cette
 15 lotion favorise le passage de la brosse, laisse les cheveux doux et soyeux avec une bonne tenue.

EXEMPLE N° B. 4

En remplaçant dans l'exemple B. 3

- 0,3 g de composé de l'exemple 13 par
 20 0,7 g de composé de l'exemple 14, et en ajustant le pH à 6 par de l'acide lactique on obtient une lotion pour le brushing ayant des propriétés similaires.

EXEMPLE N° C. 1

Crème pour teinture d'oxydation

- | | | |
|----|--|-------|
| | - Composé de l'exemple 14 | 5 g |
| 25 | - Alcool cétyl stéarylique | 20 g |
| | - Diéthanolamide oléique | 4 g |
| | - Cétyl stéaryl sulfate de sodium | 3 g |
| | - Alcool stéarylique éthoxylé à 15 moles d'oxyde d'éthylène | 2,5 g |
| | - Ammoniaque à 22° B | 10 ml |
| 30 | - Acide éthylène diamine tétraacétique vendu sous la marque "TRILON B" | 1,0 g |

Colorants :

- | | | |
|----|-----------------------------------|---------|
| | - Sulfate de méta diamino anisole | 0,048 g |
| | - Résorcine | 0,420 g |
| 35 | - Métaaminophénol base | 0,150 g |
| | - Nitro paraphénylène diamine | 0,085 g |
| | - Paratoluyène diamine | 0,004 g |
| | - Eau q.s.p. | 100 g |

EXEMPLE N° C. 2.

Crème pour teinture d'oxydation

| | | |
|----|--|---------|
| | - Composé de l'exemple 6 | 3,0 g |
| | - Alcool cétyl stéarylique | 22 g |
| 5 | - Diéthanolamide oléique | 5,5 g |
| | - Cétyl stéaryl sulfate de sodium | 3,5 g |
| | - Alcool stéarylique éthoxylé à 15 moles d'oxyde d'éthylène | 2,0 g |
| | - Ammoniaque à 22° B | 10,0 ml |
| 10 | - Acide éthylènediamine tétracétique vendu sous la marque "TRILON B" | 1,000 g |

Colorants

| | | |
|----|----------------------------------|---------|
| | - Sulfate de métadiamino anisole | 0,048 g |
| | - Résorcine | 0,420 g |
| | - méta aminophénol base | 0,150 g |
| 15 | - Nitroparaphénylène diamine | 0,085 g |
| | - Paratoluylènediamine | 0,004 g |
| | - Eau q.s.p. | 100 g |

EXEMPLE N° C. 3

Crème pour teinture d'oxydation

| | | |
|----|---|---------|
| 20 | - Composé de l'exemple 8 | 4,0 g |
| | - Alcool cétyl stéarylique | 19,7 g |
| | - Diéthanolamide oléique | 4,8 g |
| | - Cétyl stéaryl sulfate de sodium | 3,2 g |
| | - Alcool stéarylique éthoxylé à 15 moles d'oxyde d'éthylène | 2,8 g |
| 25 | - Ammoniaque à 22° B | 10,0 ml |
| | - Acide éthylène diamine tétracétique vendu sous la marque "TRILON B" | 1,000 g |

Colorants :

| | | |
|----|-----------------------------------|---------|
| | - Sulfate de méta diamino anisole | 0,048 g |
| 30 | - Résorcine | 0,420 g |
| | - Métaaminophénol base | 0,150 g |
| | - Nitroparaphénylène diamine | 0,085 g |
| | - Para toluylène diamine | 0,004 g |
| | - Eau q.s.p. | 100 g |

- 35 On mélange 30 g de crème de l'exemple C.1, C.2 ou C.3 avec 45 g d'eau oxygénée à 6% (20 volumes). On obtient une crème lisse, consistante, agréable à l'application et qui adhère bien aux cheveux. Après 30 minutes de pause on rince. Le cheveu se démêle facilement et le toucher est soyeux.
- 40 On fait la mise en plis et l'on sèche. Le cheveu est brillant, nerveux, il a du corps, du volume; le toucher est soyeux et le démêlage facile. Sur cheveux à 100% blancs, on obtient un blond.

EXEMPLE N° C. 4

Liquide ammoniacal gélifiant pour teinture d'oxydation.

| | | |
|---|-----|----|
| - Composé de l'exemple 14 | 2 | g |
| - Lauryl sulfate de triéthanolamine (40% matière active) | 4 | g |
| - Octyl-2 dodécanol commercialisé sous la marque "Eutanol G" par la société Henkel | 8 | g |
| - Diéthanolamide oléique | 8 | g |
| - Alcool oléocétylique oxyéthyléné à 30 moles d'oxyde d'éthylène, commercialisé sous la marque "Mergital OC 30" par la société Henkel | 3 | g |
| - Acide oléique | 21 | g |
| - Alcool benzylique | 12 | g |
| - Alcool éthylique à 96° | 10 | g |
| - Ammoniaque à 22° B | 19 | ml |
| - Acide éthylène diamine tétracétique vendu sous la marque "TRILON B" | 3,0 | g |

Colorants :

| | | |
|--------------------------------|------|---|
| - Para amino phénol base | 0,30 | g |
| - Résorcine | 0,65 | g |
| - Méta amino phénol base | 0,65 | g |
| - Paratoluyène diamine | 0,15 | g |
| - Bisulfite de sodium d = 1,32 | 1,2 | g |
| - Eau q.s.p. | 100 | g |

On mélange dans un bol 30 g de cette formule avec 30 g d'eau oxygénée à 6% (20 volumes). On obtient une crème gélifiée, consistante, agréable à l'application et qui adhère bien aux cheveux. On l'applique à l'aide d'un pinceau. On laisse pauser 30 à 40 minutes et l'on rince. Les cheveux se démaillent facilement et le toucher est soyeux. On fait la mise en plis et l'on sèche. Les cheveux sont brillants, nerveux, ils ont du corps, du volume; le toucher est soyeux et le démêlage facile. Sur cheveux à 100% blancs on obtient une nuance blond clair doré.

EXEMPLE N° D. 1

Crème capillaire traitante

| | | |
|---|-----|---|
| - Composé de l'exemple 14 | 1 | g |
| - Alcool stéarylique oxyéthyléné à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la marque de BRLJ 72" par la société Atlas | 15 | g |
| - Alcool laurique | 2 | g |
| - Acide tartrique q.s.p pH 5 | | |
| - Eau q.s.p | 100 | g |

On applique cette crème sur cheveux propres, humides et essorés, en quantité suffisante (60 à 80 g) pour bien imprégner et couvrir la chevelure.

On laisse pauser 15 à 20 minutes et l'on rince. Les cheveux mouillés sont doux et faciles à démêler.

On fait la mise en plis et l'on sèche sous casque.

Les cheveux séchés se démêlent facilement et ont un toucher soyeux; ils sont brillants, nerveux et ont du corps et du volume.

EXEMPLE N° E. 1

Lotion structurante (application sans rinçage)

On mélange :

Poids pour poids du composé de l'exemple 14 avec du diméthyloléthylène thiourée.

On introduit avant utilisation :

0,6 g de ce mélange dans 25 ml d'eau à pH 2,5 ajusté avec l'acide chlorhydrique.

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés avant de procéder à la mise en plis.

Les cheveux se démêlent facilement, le toucher est soyeux.

On fait la mise en plis et l'on sèche. Les cheveux sont brillants, nerveux, ils ont du corps et du gonflant (du volume), le toucher est soyeux, le démêlage facile.

EXEMPLE N° E. 2

Lotion structurante (avec rinçage)

On mélange avant utilisation :

2 g de diméthylol éthylène thiourée avec 25 ml d'une solution contenant :

| | | | |
|----|----------------------------|--------|----|
| 25 | - Composé de l'exemple 14 | 4 | g |
| | - Acide chlorhydrique q.s. | pH 2,5 | |
| | - Eau q.s.p. | 100 | ml |

On applique le mélange sur cheveux lavés et essorés. On laisse pauser 10 minutes et l'on rince. Le démêlage est facile, les cheveux ont un toucher soyeux. On fait la mise en plis et l'on sèche. Les cheveux secs se démêlent facilement, ils sont brillants, nerveux, et ont du corps et du gonflant.

EXEMPLE N° F. 1

Lotion protectrice avant permanente.

| | | | |
|----|---|--------|----|
| 35 | - Composé de l'exemple 14 | 2,3 | g |
| | - Bromure de tétradécyl triméthylammonium | 0,13 | g |
| | - Colorant | | |
| | - Parfum | | |
| | - Acide maléique q.s.p. | pH 7,5 | |
| 40 | - Eau q.s.p. | 100 | ml |

EXEMPLE N° F. 2

En remplaçant dans l'exemple F. 1

2,3 g de composé de l'exemple 14 par

2,5 g de composé de l'exemple 13, on obtient une composition ayant des propriétés similaires.

Ces lotions s'appliquent sur la chevelure préalablement lavée et essorée. Elles facilitent le démêlage et rendent les cheveux plus lisses.

Après réalisation de la permanente, on constate que les cheveux sont plus doux, les pointes notamment restent particulièrement lisses.

La force de frisure n'est pas modifiée, elle n'est pas freinée.

Après séchage, les cheveux ne paraissent pas sensibilisés. Ils sont brillants, lisses et très doux. Cet effet est particulièrement net sur les cheveux sensibilisés ou colorés.

EXEMPLE N° F. 3

Lotion après défrisage alcalin.

| | | |
|---|------|----|
| - Composé de l'exemple 14 | 3,2 | g |
| - Chlorure de dilauryl diméthylammonium, vendu sous la marque "Noranium M 2 C" par la société CECA-Prochinor | 0,3 | g |
| - Lanoline oxyéthylénée | 1,2 | g |
| - Colorant | | |
| - Parfum | | |
| - Acide tartrique q.s.p. | pH 6 | |
| - Eau q.s.p. | 100 | ml |

EXEMPLE N° F. 4

En remplaçant dans l'exemple F. 3

3,2 g du composé de l'exemple 14 par

3 g du composé de l'exemple 15,

on obtient une composition ayant des propriétés similaires.

La lotion F. 3 ou F. 4 s'applique sur la chevelure lavée et essorée après un défrisage alcalin. Elle facilite le démêlage, améliore la douceur des cheveux et les rend plus lisses.

Après séchage, les cheveux restent lissent, brillants et doux au toucher. Cet effet est particulièrement net sur les cheveux colorés ou sensibilisés.

Cette lotion peut également être utilisée avant chaque mise en plis. Elle facilite le démêlage et améliore l'aspect cosmétique de la chevelure.

EXEMPLE N° G. 1

Permanente.

1°) Liquide réducteur :

| | | | |
|----|---------------------------|-----|----|
| 5 | - Composé de l'exemple 14 | 1,1 | g |
| | - Acide thioglycolique | 4 | g |
| | - Acide thiolactique | 2 | g |
| | - Ammoniaque | 4 | g |
| | - Triéthanolamine | 3,7 | g |
| 10 | - Opacifiant | | |
| | - Parfum | | |
| | - Eau q.s.p. | 100 | ml |

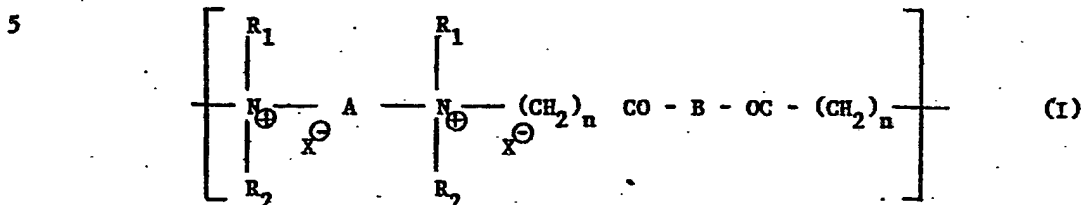
2°) Liquide fixateur :

| | | | |
|----|--|-----|---------|
| | - Eau oxygénée q.s.p. | 7,8 | volumes |
| | - Colorant | | |
| | - Parfum | | |
| 15 | - Chlorure de dilauryl diméthylammonium, vendu sous la marque "Noranium M 2 C" par la société CECA-Prochinor. | 0,4 | g |
| | - Eau q.s.p. | 100 | ml |

20 Appliquée sur des cheveux très sensibilisés, cette permanente donne
une frisure forte, mais avec un état cosmétique très bon. Les cheveux sont
doux de la racine à la pointe, et après séchage très brillants.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique destinée au traitement des cheveux ou de la peau, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un polymère de polyammonium quaternaire constitué essentiellement de motifs représentés par la formule (I) :



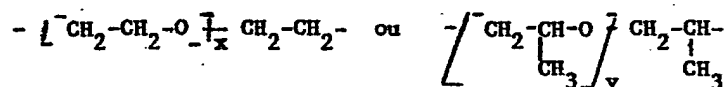
10 dans laquelle :

A désigne un radical alcoylène, hydroxyalcoylène, alcénylène ou alcynylène, linéaire ou ramifié ;

B désigne :

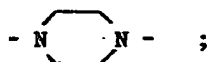
(a) un reste de glycol de formule $-O-Z-O-$

15 où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules



20 où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

(b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule :



25 (c) un reste de diamine bis-primaire de formule :




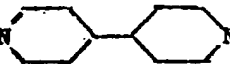
où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié

ou le radical bivalent $-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-$;

(d) un groupement uréylène de formule $-NH-CO-NH-$

30 R_1 désigne un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

R_2 désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comportant de 1 à 12 atomes de carbone, les radicaux R_2 peuvent également former avec A

et les deux atomes d'azote, un radical bivalent de formule -  - ou
 -  - ; X^- désigne un halogénure et, en particulier,
 bromure ou chlorure, n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10.

2. Composition cosmétique selon la revendication 1 contenant également au moins un agent de surface.
3. Composition cosmétique selon les revendications 1 et 2 caractérisée par le fait que A désigne un radical alcoylène, hydroxyalcoylène, alcénylène ou alcynylène, contenant de 2 à 10 atomes de carbone.
4. Composition selon les revendications 1, 2 ou 3, caractérisée par le fait que A désigne un radical éthylène, propylène, méthylpropylène, butylène, méthylbutylène, hexaméthylène, octaméthylène, décaméthylène, hydroxypropylène, buténylène ou butynylène.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que R_1 désigne un radical méthyle.
6. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle contient un polymère polyammonium quaternaire répondant à la formule I dans laquelle B désigne un reste de glycol de formule - O - Z - O -,
 A, R_1, R_2, Z, n, X ayant les significations indiquées dans la revendication 1.
7. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le polymère polyammonium quaternaire répond à la formule I dans laquelle B désigne un reste d'un dérivé de la pipérazine, A, R_1, R_2, n, X ayant la signification indiquée dans la revendication 1.
8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le polymère polyammonium quaternaire répond à la formule I dans laquelle B désigne un reste de diamine bis-primaire de formule - NH - Y - NH -
 A, R_1, R_2, Y, n, X ayant la signification indiquée dans la revendication 1.
9. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le polymère polyammonium quaternaire répond à la formule I dans laquelle B désigne un reste uréylène de formule - NH-CO-NH-.
10. Composition cosmétique selon la revendication 6, caractérisée par le fait que Z désigne un groupement
 $-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-CH_2-$ ou $(CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{CH}}-O)_y-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-$
 ou x et y ont les significations indiquées dans la revendication 1.

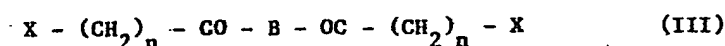
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que Z et/ou Y désigne un radical alcoylène ayant de 2 à 10 atomes de carbone.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que Z et/ou Y désigne un radical éthylène, propylène, diméthyl-2,2-propylène, butylène, hexaméthylène, octaméthylène ou décaméthylène.

13. Composition cosmétique selon ^{les}revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polymère de polyammonium quaternaire résulte de la polycondensation d'une diamine bis-tertiaire de formule :



avec un composé bis-haloacylé de formule :



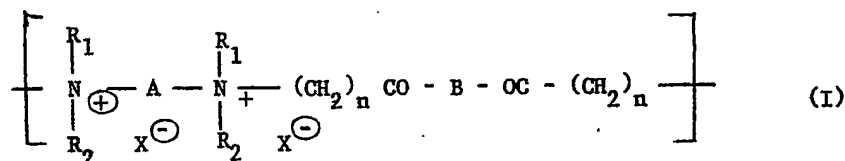
dans laquelle A, R_1 , R_2 , X, B et n ont la signification indiquée dans la revendication 1.

14. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que ledit polymère est présent dans une proportion de 0,1 à 10% en poids du poids total de la composition.

15. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'une solution aqueuse, hydroalcoolique, de crème, d'émulsion ou d'aérosol contenant des adjuvants habituellement utilisés en cosmétique choisis parmi des agents de surface anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, des polymères anioniques, non-ioniques ou amphotères, des polymères cationiques ayant une structure différente du polymère (I), des parfums, des colorants, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des agents épaississants, des agents émulsifiants, des agents adoucissants.

16. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que le pH est compris entre 2 et 11.

17. Polymère polyammonium quaternaire constitué essentiellement de motifs représentés par la formule (I) :



dans laquelle :

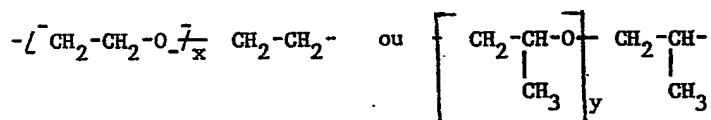
- 5 A désigne un radical alcoylène, hydroxyalcoylène, alcénylène, ou alcynylène, linéaire ou ramifié ;

B désigne :

- (a) un reste de glycol de formule - O - Z - O -

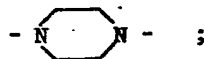
où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié
ou un groupement répondant aux formules

10



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant
15 un degré de polymérisation moyen ;

(b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule :



(c) un reste de diamine bis-primaire de formule :


20

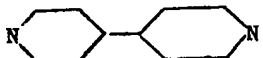


où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent - CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂- ;

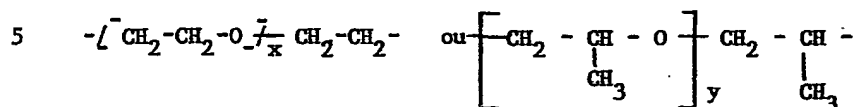
(d) un groupement uréylène de formule - NH - CO - NH - ;

R₁ désigne un radical alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

- 25 R₂ désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié comportant de 1 à 12 atomes de carbone, les radicaux R₂ peuvent également former avec A et les deux atomes d'azote, un radical bivalent de formule -  - ou

-  - ; X⁻ désigne un halogénure et, en particulier, bromure ou chlorure, n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10.

18. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que B désigne un reste de glycol de formule - O - Z - O - où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

10 A, R₁, R₂, X[⊖] et n ont les significations indiquées dans la revendication 17.

19. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que B désigne un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule



15 A désigne un radical alcoylène linéaire ou ramifié ; n désigne un nombre entier de 3 à 10,

R₁, R₂, X[⊖] ont les significations indiquées dans la revendication 17.

20. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que B désigne un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule



A désigne un radical hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié ;

n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10

R₁, R₂ et X[⊖] ont les significations indiquées dans la revendication 17.

25 21. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que B désigne un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule



A désigne un radical alcénylène ou alcynylène, linéaire ou ramifié, n désigne

30 le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10 ;

R₁, R₂ et X[⊖] ont les significations indiquées dans la revendication 17.

22. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que B désigne un reste de diamine bis-primaire de formule :

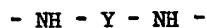


où Y désigne un radical bivalent $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;

n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10,

A, R_1 , R_2 , X^- ont les significations indiquées dans la revendication 17.

- 5 23. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que B désigne un reste de diamine bis-primaire de formule :



où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;

- 10 A désigne un radical hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié ;

n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10,

R_1 , R_2 , X^- ont les significations indiquées dans la revendication 17.

24. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que B désigne un reste de diamine bis-primaire de formule :

15



où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;

A désigne un radical alcénylène ou alcynylène linéaire ou ramifié ;

n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10 ,

- 20 R_1 , R_2 et X^- ont les significations indiquées dans la revendication 17.

25. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que

B désigne un groupement uréylène de formule $-\text{NH} - \text{CO} - \text{NH} -$,

A désigne un radical alcoylène linéaire ou ramifié,

n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10 ;

- 25 R_1 , R_2 , X^- ont les significations indiquées dans la revendication 17.

26. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que

B désigne un groupement uréylène de formule $-\text{NH} - \text{CO} - \text{NH} -$;

A désigne un radical hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié ;

n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10 ;

- 30 R_1 , R_2 , X^- ont les significations indiquées dans la revendication 17.

27. Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait que

B désigne un groupement uréylène de formule $-\text{NH} - \text{CO} - \text{NH} -$;

A désigne un radical alcénylène ou alcynylène linéaire ou ramifié ;

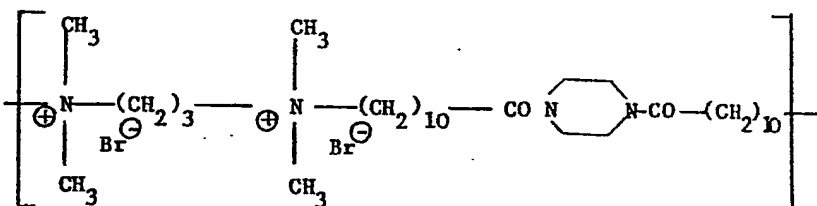
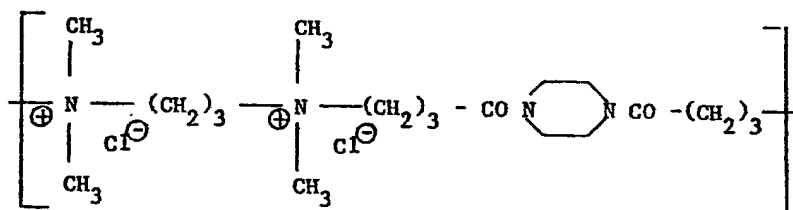
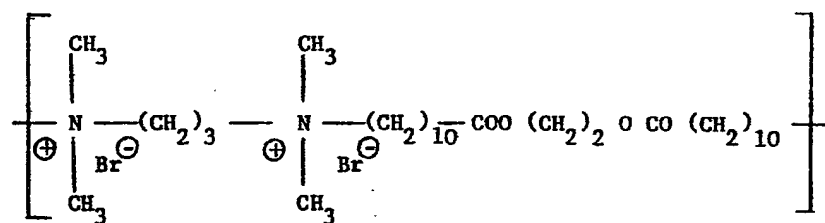
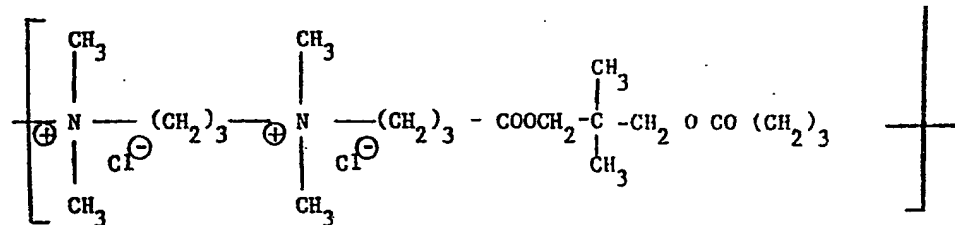
n désigne le nombre 1 ou un nombre entier de 3 à 10 ;

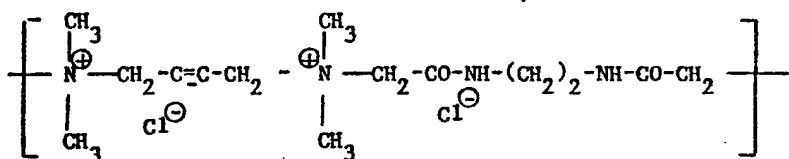
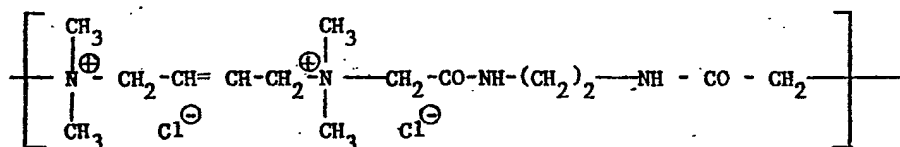
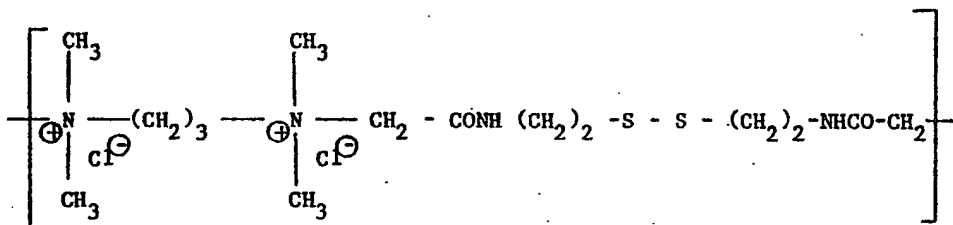
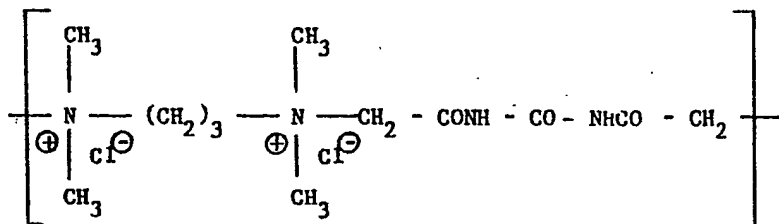
- 35 R_1 , R_2 et X^- ont la signification indiquée dans la revendication 17.

28. Polymères selon la revendication 17, caractérisés par le fait

qu'ils sont constitués essentiellement de motifs choisis dans le groupe formé

par





29. Procédé de traitement des cheveux ou de la peau, caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux ou la peau une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 16.